PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

Docket #4685 INV.: Shinsuke Fujiv

(11)Publication number:

05-075217

(43) Date of publication of application: 26.03.1993

(51)Int.CI.

H01S 3/18 H01L 33/00

(21)Application number : 04-032253

(71)Applicant: SONY CORP

(22)Date of filing:

19.02.1992

(72)Inventor: OKUYAMA HIROYUKI

AKIMOTO KATSUHIRO

(30)Priority

Priority number: 03 27484

Priority date: 21.02.1991

Priority country: JP

(54) SEMICONDUCTOR LIGHT EMITTING ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To get a double heterojunction type semiconductor light emitting element of short wavelength light emission, wherein a base substance such as GaAs, etc., is used, by constituting first and second clad layers out of ZnMgSSe compound semiconductors.

CONSTITUTION: First clad layer 2, an active layer 3, and a second clad layer 4 are continuously grown epitaxially by an MBE method on a substrate 1 consisting of GaAs, ZnSe, or GaP single crystal substrate. The first and second clad layers 2 and 4 consist of ZnMgSSe compound semiconductors, and are turned into n-type by the doping with Cl. Ga, or the like, or turned into ptype by the doping with N, O, or the like. And the light emitting end face 8 is made of cleavage fake. This way, the clad layers 2 and 4 are constituted, so a semiconductor laser of short wavelength light emission, which is excellent in property such as that the emission efficiency is high, etc., and is capable of stable operation

and further continuous operation and operation at room temperature, too, can be gotten at low cost.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

02.02.1999

[Date of sending the examiner's decision of

11.06.2002

rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration] [Date of final disposal for application]

EV 415 086 349 US APRIL 20 2004

USPS EXPRESS MAIL

[Patent number] 3398966 [Date of registration] 21.02.2003 [Number of appeal against examiner's decision 2002-13037 of rejection] 11.07.2002

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-75217

(43)公開日 平成5年(1993)3月26日

(51) Int.C1. 5

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

H01S 3/18

9170-4M

H01L 33/00

D 8934-4M

寄査請求 未請求 請求項の数3

(全9頁)

(21)出願番号

特願平4-32253

(22)出願日

平成4年(1992)2月19日

(31)優先権主張番号 特願平3-27484

(32)優先日

平3 (1991) 2月21日

(33)優先権主張国

日本 (JP)

(71)出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 奥山 - 浩之

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソ

二一株式会社内

(72) 発明者 秋本 克洋

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソ

二一株式会社内

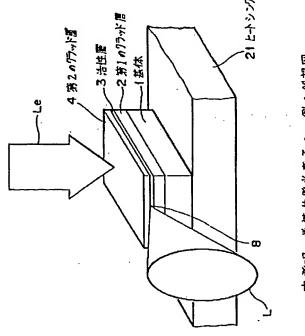
(74)代理人 弁理士 松隈 秀盛

(54) 【発明の名称】半導体発光素子

(57)【要約】

【目的】 基体上に I I - V I 族化合物半導体による短 波長半導体発光素子を構成する。

【構成】 基体1上に、ZnMgSSe系のクラッド層 2及び4によって挟み込まれたダブルヘテロ接合型の I I-VI族化合物半導体発光素子を構成する。



本発明の半蹲体発光素子の一側の斜視|

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基体上に、

少なくとも第1導電型の第1のクラッド層と、活性層と、第2導電型の第2のクラッド層とがエピタキシャル成長されて成り、

上記第1及び第2のクラット層が、ZnMgSSe系、またはZnMgSe系、或いはZnMgS系化合物半導体より成ることを特徴とする半導体発光素子。

【請求項2】 請求項1に記載の半導体発光素子において、

基体がGaAsまたはZnSeより成り、

第1及び第2のクラッド層が Z_{n_x} $M_{g_{1-x}}$ S_v S_e s_{1-v} s_v s_v

 $0.3 \le x < 1.0$

0 ≤ y ≤ 1

に選定されたことを特徴とする半導体発光索子。

【請求項3】 請求項1 に記載の半導体発光素子において、

基体がGaPより成り、

第1及び第2のクラッド層が、Zn_x Mg_{1-x} S_ySe_{1-y} (x, yは原子比)の組成を有し、x及びyが、

 $0.5 \le x < 1.0$

 $0.4 \le y \le 1.0$

に選定されたことを特徴とする半導体発光素子。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、半導体発光素子、特に II-VI族化合物半導体による短波長発光、例えば青色ないしは紫外線発光をなす半導体発光素子、例えば半 導体レーザに係わる。

[0002]

【従来の技術】例えば光ディスク、光磁気ディスクに対する記録再生の高密度、高解像化の要求から、青色ないしは紫外線の短波長半導体レーザの要求が高っている。 【0003】青色ないしは紫外線発光の半導体レーザを構成するには、直接遷移型のバンドギャップEgが大きい材料が要求される。特にダブルヘテロ接合型半導体レーザにおいては、クラッド層として、活性層より更にバンドギャップの高いものが要求される。

【0004】一方、半導体レーザ等の半導体発光素子に 40 おいて、その各半導体層をエピタキシャル成長させる基体、いわゆるサブストレイトは、一般の各種化合物半導体素子で広く用いられていて、結晶性にすぐれ生産性にすぐれ、入手が容易で廉価なGaAs、或いはGaPによる単結晶基体が用いられていることが望ましい。

【0005】また、従来、II-VI族化合物半導体は、光デバイス材料として特にIIb-VI族、またとれらの混晶が、直接遷移型のバンド構造であるととから有望視されている。

【0006】一方、間接遷移型であるが、蛍光体とし

て、バンドギャップEgが大きい材料のIIa-VI族 化合物が注目されている。

【0007】しかしながら、このIIa-VI族は、空気中で加水分解するなど不安定な化合物で基本的な物性についても未だ不明である。

【0008】そこで、IIb-VI族化合物によって光学デバイスを構成することが有利と考えられる。ところが、このIIb-VI族において、活性層及びクラッド層として互いにバンドギャップの異る材料を選定することは、これらIIb-VI族間での混晶を用いても困難である。

【0009】即ち、図7に各材料の格子定数aーバンドギャップEgの関係を示すように、IIb-VI族の混晶は、いわゆるボウイング・パラメータ(bowing parameter)が大であって、相互に格子整合をとりつつ大きなパンドギャップ差を有する材料の組合せが困難となる。

【0010】現在、青色領域の発光で提案されているものとして、活性層にZnSeを用い、クラッド層にZn SSeとZnSeの超格子を用いるもの、活性層にZn CdSを用い、クラッド層にZnSSeを用いるものがあるが、これらはいずれも活性層とクラッド層のバンドギャップ差が100meV以下であって、クラッド層としての機能、即ち、光及びキャリアの閉じ込めを行う上で問題がある。

【0011】また、特開平1-16998号には、青色半導体レーザとして、GaAs基板に、 $ZnSe_xS_{1-x}$ を活性層とするクラッド層材料に Zn_xMg_{1-x} Teを用いることの構成が開示され、また特開昭63-23576号においても、pn接合型発光素子の開示があるが、実験的には、GaAs,GaPに格子整合する Zn_xMg_{1-x} Teは存在していない。

【0012】上述した諸事情からバンドギャップEg≥ 2.7 e Vの、ダブルヘテロ構造の半導体レーザは実用 化されるに到って居らず、まして、GaAs, ZnS e, GaP等を基体とする室温で連続発振をする半導体 レーザは得られていない。

[0013]

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、特にGaAs、またはZnSe、或いはGaP等の化合物半導体基体を用いた、しかも発光効率などの特性にすぐれた短波長発光のタブルへテロ接合型半導体発光素子を構成することである。

[0014]

【課題を解決するための手段】本発明においては、GaAs, ZnSe, GaP等の化合物半導体基体に格子整合し、かつその発光が青色より短い短波長発光を行う、即ちそのパンドギャップEgが2.7eV以上の例えばZnSSe, ZnCdS, ZnSeによる活性層に対し、その光及びキャリアの閉じ込め機能を充分発揮でき

2

る程度に高いバンドギャップ差を得ることのできるバン ドギャップEgを有するものとしてIIaーVI族と、 IIb-VI族の混晶のZn: Mg... S, Se.., を 見出すに至り、これによって、ダブルヘテロ接合型(以 下DH型という)の短波長半導体レーザ、発光ダイオー ド等の半導体発光素子を構成するものである。

【0015】本発明は、図1にその一例の略線的所面図 を示すように、基体1上に少なくとも第1導電型の第1 のクラッド層2と、活性層3と、第2導電型の第2のク・ ラッド層3とを積層するようにエピタキシャル成長した 10 ダブルヘテロ接合型半導体発光素子を構成する。

【0016】そして、本発明においては、その第1及び 第2のクラッド層2及び3を、ZnMgSSe系、また はZnMgS、或いはZnMgSe系化合物半導体によ って構成する。

[0017] また、基体1は、化合物半導体基体のGa Asもしくはこれに格子定数が近似するZnSe、或い はGaPによって構成する。

【0018】 そして、基体1を、GaAsまたはZnS eのときは、第1及び第2のクラッド層は、具体的には 20 Zn. Mg... S, Se.., (x, yは原子比)の組成 を有し、そのx,yを、

 $0.3 \le x < 1.0$

 $0 \le y \le 1$

とする。

【0019】また基体1をGaPとするときは、第1及 び第2のクラッド層は、具体的には、 Zn. Mg... S Se₁₋、(x, y原子比)の組成を有し、そのx, y を、

 $0.5 \le x < 1.0$

 $0.4 \le y \le 1.0$

とする。

【0020】 ここで本発明においては、いずれの場合も x値は1未満としてIIa族のMgを含むIIa-VI と、IIb-VIとの混晶とすることに特徴を有し、こ のためMgは、実際上1×10¹ (原子/cm²)以上 とすれば良いものである。

[0021]

【作用】上述したように、本発明では、クラッド層2及・ び4として、IIb-VI族とIIa-VI族の混晶に 40 よるZnMgSSeを用いるものであるが、このMg は、乙nやCdなどより原子番号が小さいにも関わら ず、共有結合半径が大きいという特徴をもつため、これ を含むZnMgSSeは、GaAs, ZnSe, GaP に格子整合しバンドギャップEgの大なる材料となり得

【0022】 Zni Mgi-i S, Sei., におけるx及 びyを変化させた各材料のフォトルミネッセンス(P L) のスペクトルのパンド端発光ピークを測定するとそ 側にシフトする。

【0023】しかしながら、Mgの組成が大となると共 に表面のモフォロジーが悪化する。ところが、これを考 慮してもGaPや、これに比し格子定数の大きいGaA s, ZnSe基体についてもZn. Mg... SySe 1., において上述した各x及びy値の特定によってこれ らと格子整合する格子定数を示し、かつバンドギャップ を4eV程度にまで上げることができた。

【0024】また、上述の組成範囲に基くZnMgSS eにおいて、室温で3~4ヶ月間放置しても加水分解反 応は起らず安定な材料であることの確認もなされた。

【0025】上述の構成によるDH型半導体発光素子に よれば、活性層のバンドギャップEgが、2.7eV以 上であっても、これより少なくとも100meVは超え る充分高いパンドギャップEgを有し、GaAs, Zn SeやGaPの基体上に良好に格子整合させる組成のク ラッド層2及び4を形成できるので、結晶性にすぐれ、 しかも、クラッド層の機能を確実に行わしめることがで きる、即ち、発光効率が高く、しきい値電流が低い短波 長発光半導体レーザ或いは発光ダイオードを構成でき

[0026]

【実施例】図1に示すように、GaAs、またはZnS e、或いはGaPの単結晶基板より成る基体1上に、必 要に応じて、図示しないがバッファ層をエピタキシャル 成長し、その上にp型またはn型の第1のクラッド層2 と、充分不純物濃度の低いp型、n型或いは真性i型の 活性層3と、n型またはp型の第2のクラッド層4とを MBE法(分子線エピタキシー法)、MOCVD法(化 30 学的気相成長法)等によって連続エピタキシーする。

【0027】図2に示す例では、電流注入型の半導体レ ーザを構成した場合で、この場合第2のクラッド層4上 に必要に応じてこれと同導電型のキャップ層(図示せ ず) が連続エピタキシーされてこれの上、或いは第2の クラッド層4上に直接的に窒化シリコン層等の絶縁層5 が形成され、これに穿設したストライプ状の窓5Wを通 じて一方の電極6が第2のクラッド層4或いはこれの上 のキャップ層にオーミックに被着される。

【0028】そして他方の電極7は、基体1の裏面側に オーミックに被着されるか、この裏面とオーミックに接 合するヒートシンク等をもって兼ねる。

【0029】図1及び図2において第1及び第2のクラ ッド層2及び4は、ZnMgSSe系化合物半導体より 成り、Cl,Ga等のドープによってn型とされ、N, O等のドープによってp型とされる。

【0030】そして、その光出射端面8は、壁開面によ って形成し得る。

【0031】図3は、Zn. Mg... S, Se.., にお ける組成比x、yを変化させた各材料の、それぞれによ のピークはMgの組成を増すことによって高エネルギー 50 るフォトルミネセンス (PL) のスペクトラムのバンド

端発光から得たバンドギャップEg(eV)と、X線回 折の(400)ピークにより得た格子定数a(A)と を、各材料の組成を示すプロット点に [Eg, a] の値 を添書したもので、図3中直線AでGaAsと格子整合 した。

【0032】 との直線Aは、下記(数1)で与えられ *

 $-1. 158x+1. 118 \le y \le -1. 158x+1. 318$

【0034】尚、図3中*印は、未測定を表わす。

【0035】図4は、GaAsに格子接合している範囲 で、光学的特性が良くなることを示したものである。G 10 aAsの格子定数は5.653Aであるが、図4ではバ ンドギャップEg=2.99~3.00eVの範囲のも のにおいて、格子定数の違いに対するパンド端発光(Ⅰ ,) /ディープ(deep) 発光(とれは結晶の光学特 性が反映する)の測定結果を示したものである。とれを みて明らかなように格子定数がGaAsのそれに近いと とろで最も良い特性を示している。

【0036】更に図5は、Mgの量を変化させたときの 上述のI、/deepを測定したもので、これによれ ば、GaAs基体を用いるとき、

【数3】0.85≦x<1.0

とすることがより好ましいことが分かる。

【0037】実施例1

図1において、厚さ100μmのGaAs基体1上に、 順次1.5μmの厚さのZnMgSSeによる第1のク ラッド層2、厚さ50μmのZnSeによる活性層3、 厚さ150nmのZnMgSSeによる第2のクラッド 層4を順次MBEによって連続エピタキシーし、長さ (共振器長)400μm、幅600μmの半導体チップ を作製した。第1及び第2のクラッド層2及び4は、共 30 $\kappa_{x} = 0.94. y = 0.17 と$ した。 $\kappa_{x} = 0.94. y = 0.17$ ートシンク21上にマウントして第2のクラッド層4側 から波長337nmのN、レーザ光Leを照射して励起 したところ光出射端8から波長470.5nmのレーザ 光しの発光が得られた。図6は、このときの励起光Le の強度とレーザ光出力の強度との測定結果を示したもの である。

【0038】実施例2

図1において、基体1をGaAs単結晶基板によって構 成した。そして、第1及び第2のクラッド層2及び4を 40 厚さ1μmのZnx Mg_{1-x} S_v Se_{1-v} で、xを約 0.8、yを約0.3とした。また活性層3を、厚さ 0. 1μmのZnSz Se₁₋₂ で、zを約0.06とし tc.

【0039】との構成において、第2のクラッド層4側 から電子線照射による励起を行う。このとき、波長約4 70 nmの発光が生じた。

【0040】因みに、この実施例2におけるクラッド層 2及び4の構成材料についてのフォトルミネッセンスP Lの4°Kのバンド端発光を測定したところ、そのバン 50 は、Zn、Mg1-x Sv Se1-v において、

*る。

【数1】y=-1. 158x+1. 218

【0033】そして、ととに充分すぐれた光学的特性を 示し、成長温度と室温での熱膨張率の差などを考慮した 上での格子整合の範囲は、下記(数2)となった。

【数2】

ド端BEは約3.1eVであった。また、その活性層3 は、BEが約2.8 e Vであり、クラッド層2及び4 と、活性層3は共にGaAs基体1上に、良く格子整合 してエピタキシャル成長されている。

【0041】上述したところから明らかなように、クラ ッド層2及び4と、活性層3とは、これらのBEの差を みて(BEはエネルギーギャップより稍々小さい)明ら かなようにそのバンドギャップ差は、約300meVと いう高い値を示す。

【0042】実施例3

実施例2と同様の構成による半導体チップを作製し、と れに図2で説明した電極6及び7を設けて両電極間6及 20 び7に順方向電圧を印加したところ同様のレーザ発光が 生じた。

[0043] 実施例4

図1において、それぞれ基体1をGaAs単結晶基板に よって構成した。そして、第1及び第2のクラッド層2 及び4を、厚さ1µmのZnx Mg_{1-x} S, Se 1-v で、xを約0.8、yを約0.3とした。また、活 性層3を、厚さ0. 1μmのZn, Cd₁₋₂ Sで、Zを 約0.42とした。

【0044】との構成において同様に、第2のクラッド 層4側から電子線照射による励起を行った。

【0045】とのとき、波長約450nmの発光が生じ

【0046】因みに、との実施例4におけるクラッド層 2及び4の構成材料についてのフォトルミネッセンスP Lのバンド端発光を測定したところ、そのバンド端BE は約3.1eVであった。また、その活性層3は、BE が約2.85eVであり、クラッド層2及び4と、活性 層3は共にGaAs基体1上に、良く格子整合してエビ タキシャル成長された。

【0047】そして、上述したところから明らかなよう に、クラッド層2及び4と、活性層3のバンドギャップ 差は、約300me V弱となる。

【0048】実施例5

実施例4と同様の構成による半導体チップを作製し、と れに図2で説明した電極6及び7を設けて両電極間6及 び7に順方向電圧を印加したととろ同様のレーザ発光が 生じた。

【0049】上述の各実施例は、基体1が、2nSe, GaAsの場合であるが、基体1がGaPである場合

- $0.5 \le x < 1.0$
- $0.4 \le y \le 1.0$

でGaP基体1と良く整合し、かつバンドギャップが大 となった。.

【0050】実施例6

図1において、それぞれ基体1をGaP単結晶基板によ って構成した。そして、第1及び第2のクラッド層2及 び4を、厚さ1µmのZn. Mg... S, Se.., で、 xを約0.85、yを約1とした。また活性層3を、厚 さ0. 1 μmのZnSz Sezz で、Zを約0. 84と 10 廉価な基体 I を用い、これに良く格子整合して、しかも した。

【0051】この構成において、同様に、第2のクラッ ド層4側から電子線照射による励起を行った。このと き、波長が400nm以下の発光が生じた。

【0052】 実施例7

実施例6と同様の構成による半導体チップを作製し、こ れに図2で説明した電極6及び7を設けて両電極間6及 び7に順方向電圧を印加したところ同様のレーザ発光が 生じた。

[0053] 実施例8

図1において、それぞれ基体1をGaP単結晶基板によ って構成した。そして、第1及び第2のクラッド層2及 び4を、厚さ1μmのZnx Mg1.x S, Se1., で、 xを約85、yを約1とした。また活性層3を厚さ0. 1 μmのZnz Cdi z Sで、Zを約0.9とした。

【0054】この構成において同様に、第2のクラッド 層4側から電子線照射による励起を行うか、図2の電極 6及び7間に順方向に電圧印加した。

【0055】この場合においても400nm以下の波長 の発光が生じた。

【0056】 実施例9

実施例8と同様の構成による半導体チップを作製し、こ れに図2で説明した電極6及び7を設けて両電極間6及 び7に順方向電圧を印加したところ同様のレーザ発光が 生じた。

【0057】尚、本発明は、上述した構造に限定される ものではない。例えば上述のストライプ状の電極と共 に、或いはストライブ状の電極に代って、活性層3の中 央部にストライブ状の共振器部を形成するように両側部 に電流を阻止する電流狭搾領域を、第2のクラッド層4 側からこのクラッド層4と異る導電型の不純物の導入或 いは高抵抗化のためのプロトン等の打ち込み等を行うこ とによって形成することもできるなど種々の構成を採り 得る。

[0058]

【発明の効果】上述したように本発明によればG a A s, ZnSe, GaP等の入手し易い、生産性にすぐれ バンドギャップが大なるクラッド層2及び4を構成する ので、発光効率が高いなど特性の良い、安定した動作、 更に連続発振、室温動作をも可能な短波長発光の半導体 レーザを低価格に得ることができる。

【0059】 したがって、光記録再生光源として用いる ことによって高記録密度、高解像度化と共に、光記録再 生装置の低価格化に寄与するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による半導体発光素子の一例の略線的断

【図2】本発明による半導体発光素子の一例の略線的断 面図である。

【図3】 Zn. Mg... S, Se..,のx, y値とバン ドギャップ及び格子定数の測定結果を示す図である。

【図4】バンド発光/ディープ発光の格子定数依存性の 測定結果を示す図である。

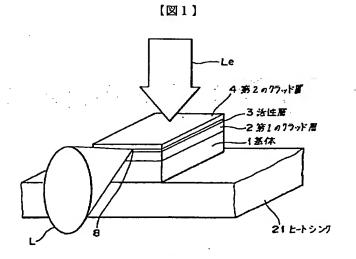
【図5】パンド発光/ディープ発光-Zn. Mg... S Seのx値の測定結果を示す図である。

【図6】本発明発光素子の発光強度-励起光強度の測定 30 結果を示す図である。

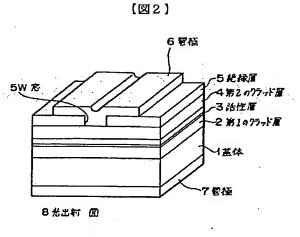
【図7】代表的化合物半導体の格子定数とエネルギーギ ャップを示す図である。

【符号の説明】

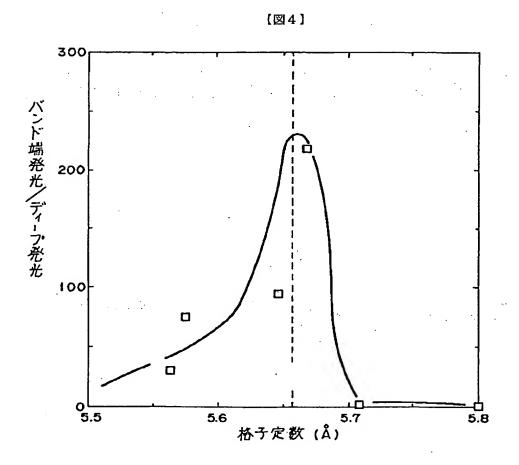
- 1 基体
- 2 第1導電型のクラッド層
- 3 活性層
- 第2導電型のクラッド層



本発明の羊導体発光素子の一例の斜視図

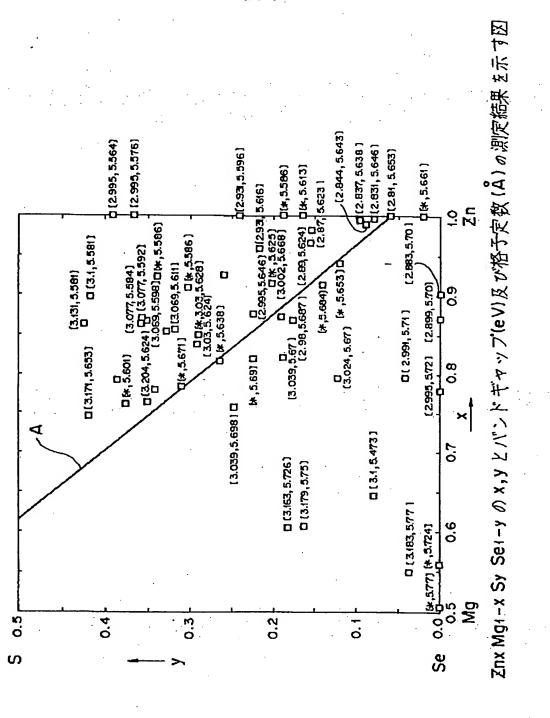


本発明の羊導体発光素子の一例の糾視団

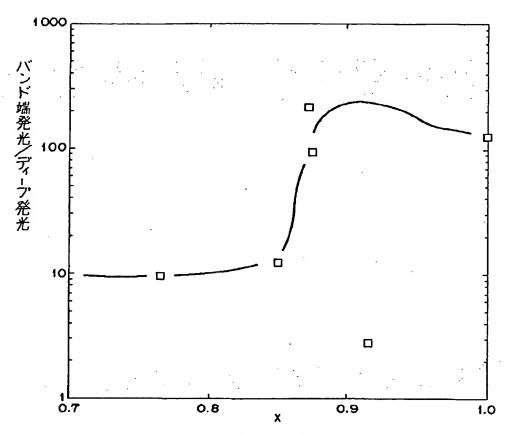


バンド端発光/ディープ発光の格子定数依存性の測定結果を示す図

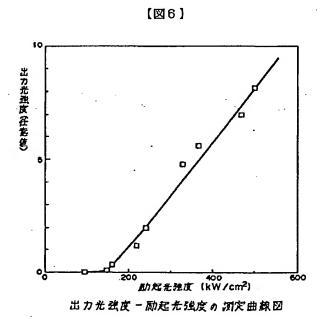
【図3】



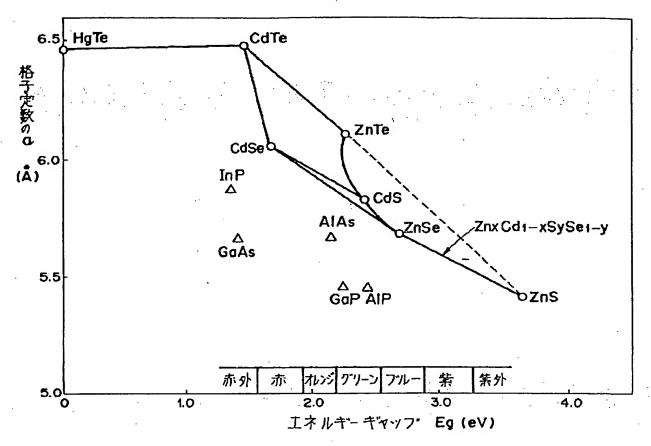




バンド端発光/ディープ発光の×値依存性の測定結果を示す図







代表的化合物半導体の格子定数とエネルギーギャップを示す図

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載 【部門区分】第7部門第2区分 【発行日】平成11年(1999)11月30日

【公開番号】特開平5-75217

【公開日】平成5年(1.993)3月26日

【年通号数】公開特許公報5-753

【出願番号】特願平4-32253

【国際特許分類第6版】

H01S 3/18

H01L 33/00

[FI]

H01S 3/18

H01L 33/00

【手続補正書】

【提出日】平成11年2月2日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正内容】

【0011】また、特開平1-169985号には、青

色半導体レーザとして、GaAs 基板に、 $ZnSe_xS_{1-x}$ を活性層とするクラッド層材料に Zn_xMg_{1-x} T eを用いることの構成が開示され、また特開昭63-23576 号においても、pn 接合型発光素子の開示があるが、実験的には、GaAs. GaP に格子整合する Zn_xMg_{1-x} T e は存在していない。

USPS EXPRESS MAIL EV 415 086 349 US APRIL 20 2004